

# Environmentally compatible surfactant alkyl-glucoside cpds. - useful as emulsifiers in bore-flushing agents or other borehole treatment fluids

**Patent Number : WO9202594**

International patents classification : C09K-007/06 B01F-017/56 C07H-015/04 C09K-007/02

• **Abstract :**

**WO9202594**

A Environmentally compatible surface-active alkylglucoside cpds. are used as emulsifiers of water oil or oil water type in fluid, pumpable bore-flushing agents or other borehole treatment fluids, which have a closed or disperse oil phase with an aq. phase and are suitable for the non-polluting exploitation of natural deposits of e.g. oil or gas. Also described are invert bore-flushing agents, suitable for the non-polluting exploitation of geological deposits, with a closed oil phase contg. a disperse aq. phase and with, in addition to emulsifiers, other usual additives such as thickeners, fluid-loss additives, filling agents, water-sol salts and alkali reserves. Invert bore-flushing agents contain in addn. to an environmentally compatible closed oil phase, surfactant alkylglucoside cpds. of general formula (I) as emulsifier or as a component of the emulsifier. Alkylglucoside cpds. are pref. of formula R-O-Zn (I). In (I) R = opt. branched (un)satd. 7(8-22)C alkyl; Z = one or more of aldoses or ketoses, esp. hexose or pentose units; and n = 1-10 (esp. 1.1-5 and 1.2-2.5). Alkylglycoside cpds. are used in amts. of 0.1-10 (esp. 1-3) wt. % (based on the sum of water and oil) and have flash points of at least 100 (pref. above 135) deg. C.

ADVANTAGE - Oil water and water oil type emulsifiers are used together with O/W phases, in which the oil phases have an increased ecological compatibility and esp. can be degraded by natural processes. (32pp Dwg.No.0/0)

EP-541606 B The use of surface-active alkyl glycoside compounds of the w/o type as ecologically compatible emulsifiers in flowable and pumpable drilling fluids or other well treatment fluids which, together with a disperse aqueous phase, comprise a continuous and ecologically compatible oil phase and are suitable for the ecologically safer development of biological reservoirs, for example of oil and gas occurrences, oils which do not lead to any toxicological hazards, particularly inhalation-toxicological hazards, in practical application, even in the event of partial hydrolysis, being selected in cases where oil phases vulnerable to hydrolysis are used. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : WO9202594 A 19920220 DW1992-10 \* DSNW: BR CA JP NO US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE

DE4024658 A 19920416 DW1992-17 32p AP: 1990DE-4024658 19900803

NO9204724 A 19921207 DW1993-15 C09K-007/06 AP: 1991WO-EP01396 19910725; 1992NO-0004724 19921207

EP-541606 A1 19930519 DW1993-20 C09K-007/06 Ger 32p FD: Based on WO9202594 AP: 1991EP-0913346 19910725; 1991WO-EP01396 19910725 DSR: DE DK FR GB IT NL

BR9106724 A 19930629 DW1993-30 C09K-007/06 FD: Based on WO9202594 AP: 1991BR-0006724 19910725; 1991WO-EP01396 19910725

EP-541606 B1 19941228 DW1995-05 C09K-007/06 Ger 15p FD: Based on WO9202594 AP: 1991EP-0913346 19910725; 1991WO-EP01396 19910725 DSR: DE DK FR GB IT NL

DE59104088 G 19950209 DW1995-11 C09K-007/06 FD: Based on EP-541606; Based on WO9202594 AP: 1991DE-5004088 19910725; 1991EP-0913346 19910725; 1991WO-EP01396 19910725

NO-178581 B 19960115 DW1996-08 C09K-007/06 FD: Previous Publ. NO9204724 AP: 1991WO-EP01396 19910725; 1992NO-0004724 19921207

CA2088697 C 20030408 DW2003-29 C09K-007/06 Eng FD: Based on WO9202594 AP: 1991CA-2088697 19910725; 1991WO-EP01396 19910725

Priority n° : 1990DE-4024658 19900803

Covered countries : 18

Publications count : 9

Cited patents : EP-374671; EP-386638; EP--70074; GB2206145; US4528106

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : HEROLD C; MUELLER H; WEUTHEN M; HEROLD CP; MULLER H

• **Accession codes :**

Accession N° : 1992-080060 [10]

Sec. Acc. n° CPI : C1992-037097

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: E07-A02D E07-A02H H01-D06

Derwent Classes : E13 H01

Compound Numbers : 9210-G2301-U 9210-G2302-U 9210-G2303-U

• **Update codes :**

Basic update code : 1992-10

Equiv. update code : 1992-17; 1993-15; 1993-20; 1993-30; 1995-05; 1995-11; 1996-08; 2003-29

**Others :**

API Access. Nbr API 39F0706

UE4 2003-05



<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b>  <b>C09K 7/06, 7/02, B01F 17/56</b></p>	<b>A1</b>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/02594</b></p> <p><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Februar 1992 (20.02.92)</b></p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/01396</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. Juli 1991 (25.07.91)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 24 658.2      3. August 1990 (03.08.90)      DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Goldregenweg 4, D-4019 Monheim (DE). HEROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreußenstraße 26, D-4020 Mettmann (DE). WEUTHEN, Manfred [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 102, D-5650 Solingen 11 (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/01396</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. Juli 1991 (25.07.91)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 24 658.2      3. August 1990 (03.08.90)      DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Goldregenweg 4, D-4019 Monheim (DE). HEROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreußenstraße 26, D-4020 Mettmann (DE). WEUTHEN, Manfred [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 102, D-5650 Solingen 11 (DE).</p>	<p><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/01396</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. Juli 1991 (25.07.91)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 24 658.2      3. August 1990 (03.08.90)      DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Goldregenweg 4, D-4019 Monheim (DE). HEROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreußenstraße 26, D-4020 Mettmann (DE). WEUTHEN, Manfred [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 102, D-5650 Solingen 11 (DE).</p>	<p><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p><b>(54) Title:</b> USE OF SURFACE-ACTIVE ALKYLGLUCOSIDE COMPOUNDS IN WATER-BASED AND OIL-BASED BORE-FLUSHING AGENTS AND OTHER BOREHOLE-TREATMENT FLUIDS</p> <p><b>(54) Bezeichnung:</b> VERWENDUNG OBERFLÄCHENAKTIVER ALKYLGLYCOSIDVERBINDUNGEN IN WASSER- UND ÖL-BASIERTEN BOHRSPÜLUNGEN UND ANDEREN BOHRLOCHBEHANDLUNGSMITTELN</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>Described is the use of environmentally compatible surface-active alkylglucoside compounds as emulsifiers of the water-in-oil type or oil-in-water type in fluid, pumpable bore-flushing agents or other borehole-treatment fluids which have a closed or disperse oil phase as well as an aqueous phase and which are suitable for the non-polluting exploitation of natural deposits of e.g. oil or gas. The invention also concerns in particular invert bore-flushing agents, suitable for the non-polluting exploitation of geological deposits, with a closed oil phase containing a disperse aqueous phase and with, in addition to emulsifiers, other usual additives such as thickeners, fluid-loss additives, filling agents, water-soluble salts and alkali reserves. The invert bore-flushing agents proposed are characterized in that they contain, in addition to an environmentally compatible closed oil phase, surface-active alkylglucoside compounds of general formula (I) as the emulsifier or as a component of the emulsifier.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Beschrieben wird die Verwendung oberflächenaktiver Alkylglycosidverbindungen als ökologisch verträgliche Emulgatoren vom W/O-Typ bzw. O/W-Typ in fließ- und pumpfähigen Bohrspülungen oder anderen fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln, die zusammen mit einer wässrigen Phase eine geschlossene oder disperse Ölphase aufweisen und für die umweltschonende Erschließung biologischer Lagerstätten, beispielsweise von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind. Die Erfindung betrifft weiterhin insbesondere Invert-Bohrspülungen, die für eine umweltfreundliche Erschließung von geologischen Vorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wässrige Phase zusammen mit Emulgatoren und üblichen weiteren Hilfsstoffen, beispielsweise Verdickungsmitteln, fluid-loss-Additiven, Beschwerungsmitteln, wasserlöslichen Salzen und Alkalireserven enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusammen mit einer ökologisch verträglichen geschlossenen Ölphase oberflächenaktive Alkylglycosidverbindungen der allgemeinen Formel (I) als Emulgator bzw. Emulgatorbestandteil enthalten.</p>				

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU <sup>+</sup>	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

<sup>+</sup> Es ist noch nicht bekannt, für welche Staaten der früheren Sowjetunion eine Benennung der Sowjetunion gilt.

"Verwendung oberflächenaktiver Alkylglycosidverbindungen in Wasser- und Öl-basierten Bohrspülungen und anderen Bohrlochbehandlungsmitteln"

---

Die Erfindung betrifft die Verwendung ausgewählter Emulgatoren mit erhöhter ökologischer Verträglichkeit für die Herstellung von fließfähigen dispersen Systemen, die entweder als W/O-Invert-Emulsionen mit geschlossener Ölphase oder als wäßrige Emulsionen mit disperser Ölphase vorliegen und für den technischen Einsatz im Rahmen von fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln geeignet sind. Als charakteristisches Beispiel für Mittel dieser Art wird im nachfolgenden die Erfindung anhand von Öl-basierten bzw. Wasser-basierten Bohrspülflüssigkeiten und darauf aufgebauten Bohrspülschlämmen beschrieben. Das Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Abwandlung von Hilfsflüssigkeiten der hier betroffenen Art ist jedoch nicht darauf beschränkt. In Betracht kommen insbesondere auch die Gebiete der Spotting Fluids, Spacer, Hilfsflüssigkeiten für Workover und Stimulierung und für das Fracturing.

Die Erfindung geht dabei insbesondere von der Aufgabe aus, die ökologische Verträglichkeit dieser heute weltweit in großtechnischem Einsatz befindlichen Hilfsmittel dadurch substantiell zu beeinflussen, daß ausgewählte und insbesondere ökologisch unbedenkliche Emulgatortypen zum Einsatz kommen. Die Erfindung will in ihrer bevorzugten Ausführungsform diese biologisch unbedenklichen Emulgatoren gleichzeitig mit Ölphasen erhöhter Umweltverträglichkeit und insbesondere biologischer Abbaubarkeit verwenden.

Zum Stand der Technik

Auf dem Gebiet flüssiger Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins haben heute die

sogenannten Invert-Bohrspülschlämme hervorragende Bedeutung, die auf der Basis von W/O-Emulsionen eine disperse wäßrige Phase in der geschlossenen Ölphase enthalten. Der Gehalt an disperser wäßriger Phase liegt üblicherweise im Bereich von etwa 5 bis 50 Gew.-%.

Bekannt sind aber auch Wasser-basierte Bohrspülungen mit einer emulgierten dispersen Ölphase (O/W-Typ), deren Ölgehalt von einigen Prozent bis etwa 50 Gew.-% reichen kann. O/W-Emulsionsspülungen dieser Art zeigen eine Reihe beträchtlicher Vorteile gegenüber rein Wasser-basierten Spülungstypen.

Zur Stabilisierung der jeweils gewählten Dispersionsform bedarf es des Einsatzes entsprechender Emulgatoren entweder vom W/O-Typ (Invert-Spülungen) bzw. vom O/W-Typ (Emulsionsspülungen). Zur einschlägigen Fachliteratur wird beispielsweise verwiesen auf G. R. Gray, H.C.H. Darley "Composition in Properties of Oil Well Drilling Fluids" 4. Auflage, Gulf Publishing Co., Houston London, 1981 insbesondere Seiten 51, 64 und 320 ff.

Die Ölphasen von Bohrspülungen der hier geschilderten Art und vergleichsweise aufgebauten anderen Bohrlochbehandlungsmitteln werden in der Praxis heute nahezu ausschließlich durch Mineralölfractionen gebildet. Damit ist eine nicht unbeträchtliche Belastung der Umwelt verbunden, wenn beispielsweise die Bohrschlämme unmittelbar oder über das erbohrte Gestein in die Umwelt gelangen. Mineralöle sind nur schwer und anaerob praktisch nicht abbaubar und damit als langfristige Verschmutzung anzusehen. Wenn diese Ölphasen auch als der Hauptbestandteil oder wenigstens substantieller Anteil der Bohrspülung für ökologische Überlegungen ein wichtiger Ansatzpunkt sind, so muß doch auch den anderen Komponenten solcher Mehrstoffgemische entsprechende Aufmerksamkeit gewidmet werden. Besondere Bedeutung kommt hier den Emulgatoren zu. Bestimmungsgemäß sind Verbindungen dieser Art schon in geringer Konzentration hochaktive Wirkstoffe, die bekanntlich zur intensiven Interaktion mit dem pflanzlichen oder tierischen Organismus befähigt sind.

### Die Aufgabe der Erfindung

Die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, Arbeitsmittel der beschriebenen Art auf Basis von geschlossenen oder dispersen Ölphasen in Abmischung mit wäßrigen Phasen unter Berücksichtigung ihrer ökologischen Verträglichkeit substantiell gegenüber heute üblichen Arbeitsmitteln dieser Art zu verbessern. Die Erfindung will dabei insbesondere für das hier betroffene Einsatzgebiet Emulgatoren bzw. Emulgatorkomponenten vorschlagen, die an sich bekannt und dabei als in hohem Maße umweltverträglich beschrieben sind, für das hier betroffene Arbeitsgebiet aber noch keine Verwendung gefunden haben. In der bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sollen diese umweltverträglichen Emulgatoren vom W/O-Typ bzw. vom O/W-Typ zusammen mit Öl/Wasser-Phasen zum Einsatz kommen, in denen die Ölphasen ihrerseits erhöhte ökologische Verträglichkeit besitzen und insbesondere durch natürliche Abbaumechanismen umweltschonend abgebaut werden können.

### Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe

Zur Lösung der ersten Teilaufgabe schlägt die Erfindung vor, als ökologisch verträgliche bzw. unbedenkliche Verbindungen mit Emulgatorwirkung an sich bekannte oberflächenaktive Alkylglycosidverbindungen einzusetzen, die bekanntlich je nach ihrer Konstitution und der Interaktion mit dem umgebenden System als W/O-Emulgatoren oder als O/W-Emulgatoren einzustufen sind.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung oberflächenaktiver Alkylglycosidverbindungen als ökologisch verträgliche Emulgatoren vom W/O-Typ und/oder O/W-Typ in fließ- und pumpfähigen Bohrspülungen oder anderen fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln, die zusammen mit einer wäßrigen Phase eine geschlossene oder disperse Ölphase aufweisen und für die umweltschonende Erschließung biologischer Lagerstätten, beispielsweise von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind.



Besondere Bedeutung haben in diesem Zusammenhang entsprechende Invert-Bohrspülungen, die in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren übliche weitere Hilfsstoffe, wie Verdickungsmittel, fluid-loss-Additive, Beschwerungsmittel, lösliche Salze und/oder Alkalireserven enthalten. Erfindungsgemäß ist in dieser Ausführungsform der Einsatz von oberflächenaktiven Alkylglycosidverbindungen vom W/O-Typ als Emulgator oder wenigstens Bestandteil eines ökologisch verträglichen Emulgatorsystems vorgesehen.

Bevorzugt werden dabei diese Emulgatoren auf Basis oberflächenaktiver Alkylglycosidverbindungen zusammen mit umweltverträglichen Esterölen, oleophilen Alkoholen und/oder entsprechenden Ethern als geschlossene bzw. disperse Ölphase eingesetzt. Zu verweisen ist hier insbesondere auf einschlägige Entwicklungen der Anmelderin, die in einer größeren Zahl älterer Patentanmeldungen Vorschläge zum Austausch der bisher üblichen Mineralölfraktionen gegen ökologisch verträgliche leicht abbaubare Ölphasen beschreibt. Dabei werden unterschiedliche Typen von Austauschölen dargestellt, die auch in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Es handelt sich hierbei um ausgewählte oleophile Monocarbonsäureester, ausgewählte Polycarbonsäureester, um wenigstens weitgehend wasserunlösliche und unter Arbeitsbedingungen fließfähige Alkohole, um entsprechende Ether sowie um ausgewählte Kohlensäureester. Summarisch wird hier verwiesen auf die älteren Anmeldungen P 38 42 659.5 (D 8523), P 38 42 703.6 (D 8524), P 39 07 391.2 (D 8506), P 39 07 392.0 (D 8607), P 39 03 785.1 (D 8543), P 39 03 784.3 (D 8549), P 39 11 238.1 (D 8511), P 39 11 299.3 (D 8539), P 40 18 228.2 (D 9167) und P 40 19 266.0 (D 9185). Alle hier genannten älteren Anmeldungen betreffen das Gebiet Öl-basierter Bohrspülsysteme, insbesondere vom W/O-Inverttyp. Wasser-basierte Emulsionsspülungen unter Verwendung von diesen Ölphasen erhöhter Abbaubarkeit werden beschrieben in den älteren Anmeldungen P 39 15 876.4 (D 8704), P 39 15 875.6 (D 8705), P 39 16 550.7 (D 8714) und den bereits genannten Anmeldungen P 40 18 228.2 (D 9167) und P 40 19 266.0 (D 9185).

In ihrer wichtigstens Ausführungsform erfaßt die Erfindung die gemeinsame Verwendung der zuvor geschilderten Emulgatoren aus der Klasse der oberflächenaktiven Alkylglycosidverbindungen zusammen mit dispersen oder geschlossenen Ölphasen der zuletzt geschildert Art. Die Offenbarung der genannten älteren Anmeldungen wird hiermit ausdrücklich zum Gegenstand der Erfindungsoffenbarung gemacht.

#### Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Oberflächenaktive Alkylglycosidverbindungen und ihre Herstellung sind im Stand der Technik ausführlich beschrieben, wobei allerdings bisher das Schwergewicht für ihren Einsatz als O/W-Emulgatoren - beispielsweise im Zusammenhang mit Wasch- und Reinigungsmitteln - gelegt wird. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die DE-A1 38 33 780 und die darin zitierte Primärliteratur. Ein jüngerer Vorschlag - siehe hierzu DE-A1 37 20 330 - sieht die Mitverwendung von Alkylglycosiden im Rahmen der sogenannten Tertiär-Gewinnung von Erdöl aus entsprechenden Lagerstätten vor.

Wie dort können auch die jetzt für den erfindungsgemäßen Einsatzzweck zu verwendenden Alkylglycosidverbindungen durch die nachfolgende allgemeine Formel (I) charakterisiert werden



wobei in dieser Formel R die nachfolgende Bedeutung hat:

Lineares und/oder verzweigtes Alkyl, das gesättigt und/oder olefinisch ungesättigt sein kann und wenigstens 7 C-Atome im Rest R aufweist. Bevorzugt sind entsprechende Reste R mit 8 bis 22 C-Atomen.

Z steht für einen oder mehrere Reste von Aldosen und/oder Ketosen, wobei hier insbesondere entsprechende Hexose- und/oder Pentose-Einheiten in Betracht kommen.

n charakterisiert die bei der Herstellung in bekannter Weise anfallende statistische Oligomerenverteilung der Reste Z. Zahlenmäßig bedeutet n im Mittel eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1,1 bis etwa 5.



Besondere Bedeutung haben Alkylglycosidverbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen n einen Zahlenwert im Bereich von etwa 1,2 bis 2,5 bedeutet.

Der Begriff der oberflächenaktiven Alkylglycosidverbindungen wird dabei auch erfindungsgemäß für die entsprechenden Reaktionsprodukte aus Zuckern und monofunktionellen Alkoholen eingesetzt. Als Zuckerkomponenten kommen die als Glykosen bezeichneten Aldosen bzw. Ketosen im weitesten Sinne in Betracht. Genannt seien Glucose, Fructose, Mannose, Galactose, Talose, Gulose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose und Ribose. Zur Herstellung der Alkylglycosidverbindungen werden wegen ihrer besseren Reaktionsfähigkeit bevorzugt Aldosen verwendet. Unter den Aldosen kommt wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und Verfügbarkeit in technischen Mengen der Glucose besondere Bedeutung zu.

Die zur Acetalisierung eingesetzten monofunktionellen Alkohole sind insbesondere die großtechnisch zugänglichen Tensidalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, wobei native und/oder synthetische Alkohole in Betracht kommen. Native Alkohole werden bekanntlich aus der Hydrierung von Fettsäuren und Fettsäurederivaten erhalten. Charakteristische synthetische Komponenten sind die bekannten Oxoalkohole und/oder Ziegleralkohole. Die Alkohole selbst können gesättigt aber auch insbesondere olefinisch ungesättigt sein. Geradkettigen Alkoholen kommt wegen ihrer besonders raschen und problemlosen Abbaubarkeit wichtige Bedeutung zu. Aber auch verzweigte Alkohole beispielsweise solche von der Art der Oxoalkohole sind als ökologisch verträgliche Komponenten anzusehen und für die Acetalisierung zu Alkylglycosidverbindungen der erfindungsgemäß eingesetzten Art geeignet.

Alkylglycoside sind nicht nur wegen ihrer biologischen Unbedenklichkeit hervorragende Emulgatorkomponenten im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns, als Acetale besitzen sie bekanntlich beträchtliche Alkalistabilität. Bohrlochbehandlungsmittel der hier betroffenen Art, insbesondere Bohrspülungen sind in der Regel unter Mitverwendung von Alkalireserven aufgebaut, beispielsweise um dem Einbruch acider

Reaktanten aus dem erbohrten Gestein entgegenwirken zu können. Diese Alkalistabilität der Alkyglycosidverbindungen ist ein wesentliches Element für ihre Brauchbarkeit im praktischen Einsatz. Gleichzeitig liefern sie - in Abhängigkeit von ihrer speziellen Struktur - hochstabile W/O-Emulsionen oder entsprechend hochstabile O/W-Emulsionen.

Die Einordnung von Emulgatoren in die jeweilige der zuvor genannten Klassen ist in an sich bekannter Weise bedingt durch das Verhältnis der öleophilen Anteile im jeweiligen Molekül zum hydrophilen Molekülanteil. Die Zuordnung kann dabei über den sogenannten HLB-Wert erfolgen, wobei bekanntlich die typischen W/O-Emulgatoren durch vergleichsweise niedrige HLB-Werte - etwa solche im Bereich von 3 bis 11 oder 12 - gekennzeichnet sind, während die klassischen O/W-Emulgatoren den höheren Bereich der HLB-Zahlenwerte besetzen. Auch im hier betroffenen Gebiet der Bohrlochbehandlungsmittel wird von dieser Klassifizierung Gebrauch gemacht, siehe hierzu beispielsweise die eingangs zitierte Literaturstelle Gray, Darley a.a.O. Seite 321.

Die jeweils bevorzugte Funktionsfähigkeit ausgewählter Alkyglycosidverbindungen der allgemeinen Formel (I) leitet sich aus ihren Strukturelementen ab. Der öleophile Molekülanteil wird durch den Rest R dieses Formelbildes geprägt. Der Zuckerrest Z und hier insbesondere seine Oligomerverteilung - dargestellt durch den statistischen Zahlenwert für n - bilden den hydrophilen Molekülanteil. W/O-Emulgatoren dieser Art sind dementsprechend mit ausgeprägt öleophilen Molekülanteilen bei Einschränkung des hydrophilen Molekülanteils gekennzeichnet, umgekehrte Verhältnisse liegen im Fall der typischen O/W-Emulgatoren vor.

Dementsprechend sind für die Stabilisierung von W/O-Emulsionen insbesondere solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) geeignet, die wenigstens anteilsweise und vorzugsweise überwiegend Reste R mit 10 und mehr C-Atomen, vorzugsweise mit wenigstens etwa 12 C-Atomen aufweisen. Alkoholreste dieser Art mit 16 bis 18 C-Atomen können sowohl aus technischen wie aus ökonomischen Gründen besondere Bedeutung haben. Gleichzeitig schränkt sich hier der statistische Mittelwert n für

den üblicherweise vorliegenden Glucoserest auf Werte unterhalb etwa 2,5 und vorzugsweise auf Maximalwerte von etwa 2 ein.  $n$  kann in bevorzugten Ausführungsformen im Bereich von etwa 1,2 bis 1,8 liegen.

Typische O/W-Emulgatoren sind andererseits die beispielsweise in der genannten DE-A1 38 33 780 für Wasch- und Reinigungsmittel beschriebenen Alkylglycosidverbindungen, die beispielsweise auf  $C_{10-14}$ -Alkohole zurückgehen. Hier kann der Zahlenwert für  $n$  höhere Werte im angegebenen Rahmen erreichen. Es ist allerdings bekannt, daß bei den Alkyloligoglycosiden auf Basis dieser vergleichsweise niedrigeren Alkohole mit etwa 8 bis 14 C-Atomen auch dann hochwirksame O/W-Emulgatoren anfallen, wenn der Zahlenwert von  $n$  beispielsweise im Bereich von etwa 1,2 bis 1,5 liegt. Es ist ein Charakteristikum für die Verwendung der Alkylglycosidverbindungen im erfindungsgemäßen Sinne, daß verhältnismäßig leichte Verschiebungen in der Molekülstruktur die Eignung der jeweils betroffenen Komponente(n) beeinflussen können, wobei aber weiterhin charakteristisch ist, daß es gerade im Rahmen der aus herstellungstechnisch interessanten Verbindungen einen relativ breiten Bereich von Verbindungen gibt, die sich als stabilisierende Emulgatoren sowohl in dem Sinne der W/O-Typen als im Sinne der O/W-Typen eignen. Hier wird der jeweils entstehende Emulsionstyp stark mitbestimmt durch die gesamte Zusammensetzung beispielsweise der jeweils betroffenen Bohrspülung bzw. des entsprechenden Bohrschlammes.

Die Emulgatoren auf Alkylglycosidbasis werden in einer bevorzugten Ausführungsform als die wesentlichen Emulsionstyp-bildenden und Emulsionsstabilisierenden Komponenten eingesetzt. Die erfindungsgemäße Lehre erfaßt allerdings auch Mischsysteme, in denen Alkylglycoside mit anderen Emulgatorkomponenten zum Einsatz kommen. Bevorzugt sind diese andere Emulgatorkomponenten ihrerseits ökologisch verträglich, verwiesen sei in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die ältere Anmeldung P 40 03 028.8 (D 8158) und die parallele Patentanmeldung ... (D 9222) der Anmelderin, in der ausgewählte Emulgatoren auf Etherbasis bzw. auf Di-Salz-Basis, insbesondere für Öl-basierte Invert-Emulsionen beschrieben sind.

Werden solche Emulgatoremischungen eingesetzt, dann bilden in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung die Alkylglycosidverbindungen wenigstens etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens etwa 50 Gew.-% des jeweiligen Emulgatorsystems.

Die Alkylglycosidverbindungen können in Mengen von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Flüssigphasen Wasser und Öl, Verwendung finden. Bevorzugte Mengen liegen im Bereich von etwa 0,5 bis 5 Gew.-% der Emulgatorkomponente, wobei dem Bereich von etwa 1 bis 3 Gew.-% des Emulgators - wiederum bezogen auf die Summe von Wasser + Öl - besondere Bedeutung zukommt.

Im Rahmen der bisher bekannten Herstellung von oberflächenaktiven Alkylglycosidverbindungen wird angestrebt, den bei der Acetalisierungsreaktion im Überschuß eingesetzten Alkohol nach Reaktionsende soweit vom Acetalisierungsprodukt abzutrennen, daß bestenfalls wenige Prozent freier Alkohol im Reaktionsgemisch verbleiben. Verwiesen wird auf die entsprechenden Angaben der DE-A1 38 33 780 und die dort dafür beschriebene Methode der Dünnschichtverdampfung zur Alkoholrückgewinnung. Das Arbeiten nach der Erfindung kann auf diese vergleichsweise kostspielige Verfahrensstufe verzichten. Die zur Acetalisierung eingesetzten Alkohole R-OH sind durchweg oleophile Alkoholkomponenten, die im Überschuß und in Abmischung mit dem gebildeten Alkylglycosid vorliegen bzw. dem beabsichtigten Anwendungszweck zugeführt werden können. Gewünschtenfalls kann der überschüssige Alkohol anteilsweise abgetrennt werden, wobei es in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung jedoch vorgesehen ist, die Alkylglycoside zusammen mit wenigstens etwa 50 Mol-% und vorzugsweise zusammen mit wenigstens etwa 100 Mol-% an freiem Alkohol - Mol-% jeweils bezogen auf Alkylglycosidverbindung - zu verwenden. Eine weitere Erleichterung für die wirtschaftliche Herstellung der erfindungsgemäßen Emulgatoren liegt im Verzicht auf die Bleiche der primär anfallenden Reaktionsprodukte, die nach dem druckschriftlichen Stand der Technik zur Herstellung dieser Emulgatorklasse als wesentlicher Verfahrensschritt angesehen wird. Das Herstellungsverfahren für Alkylglycosid enthaltende Wirkstoffgemische im er-

findungsgemäßen Sinne kann sich dementsprechend auf die Verfahrensstufe der Acetalisierung - zweckmäßigerweise in Gegenwart von sauren Katalysatoren - einschränken. Anschließend wird lediglich der saure Katalysator neutralisiert. Das derart angefallene Reaktionsprodukt kann unmittelbar der technischen Verwertung zugeführt werden.

Als Anbietungsform der Alkylglycoside haben sich insbesondere zwei im wesentlichen wasserfreie Zubereitungsformen bewährt: Einerseits können die Alkylglycoside als Lösungskonzentrate in bevorzugt ökologisch unbedenklichen Ölphasen gelagert und gehandhabt werden. Zum anderen ist es möglich, die Alkylglycoside als Feststoffe - hier insbesondere in Granulatform - einzusetzen. Da die Emulgatorverbindungen als solche bei Normaltemperatur üblicherweise zwar Feststoffe darstellen, gleichwohl aber leicht zu Verklebungen und/oder Verschmierungen neigen, kann es zweckmäßig sein, zur entsprechenden Granulatbildung partikuläre Feststoffe mitzuverwenden. Geeignet sind hier typische Hilfsstoffe der Erdöltechnologie mit partikulärem Feststoffcharakter, beispielsweise Beschwerungsmittel, Salze, Viskositätsbildner und dergleichen oder es können auch inerte Hilfsstoffe mitverwendet werden.

In der eingangs besonders herausgestellten bevorzugten Ausführungsform werden die jeweiligen Ölphasen durch die in den zitierten älteren Anmeldungen der Anmelderin beschriebenen ökologisch verträglichen Esteröle, oleophilen Alkohole und/oder Ether gebildet. Unter Einsatz dieser Mittel betrifft die Erfindung dann die im Temperaturbereich von 5 bis 20 °C fließ- und pumpfähigen Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen auf Basis

- entweder einer geschlossenen Ölphase, insbesondere in Abmischung mit einer dispersen wäßrigen Phase (W/O-Inverttyp)
- oder einer dispersen Ölphase in einer geschlossenen wäßrigen Phase (O/W-Emulsionstyp)

Die ökologisch verträglichen Öle bzw. Ölphasen decken bezüglich ihrer möglichen physikalischen Beschaffenheit einen breiten Bereich ab. Die Erfindung umfaßt einerseits Ölphasen, die auch bei niederen



Temperaturen fließ- und pumpfähig sind. Hier liegen insbesondere Vertreter, die für die Herstellung von W/O-Emulsionen geeignet sind. Aber auch hochviskose bis feste Ölphasen bzw. Materialien dieser Art können im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre mitverwendet werden. Beispielhaft sind hier die folgenden Überlegungen:

Für Wasser-basierte O/W-Emulsionsspülungen ist eine hohe Beweglichkeit der dispersen Ölphase nicht erforderlich, gegebenenfalls sogar nicht einmal erwünscht. Beispielsweise zur Sicherstellung guter Schmiereigenschaften können vergleichsweise viskos eingestellte Ölphasen vorteilhaft sein. Eine andere Möglichkeit des Einsatzes hochviskoser oder gar fester ökologisch verträglicher Ölphasen ist dann gegeben, wenn die jeweils im Fertigprodukt betroffene Ölphase nur anteilsweise aus diesen hochviskosen bis festen Vertretern abbaubarer Ester, Alkohole und/oder Ether gebildet wird, die ihrerseits in Abmischung mit vergleichsweise dünnflüssigen Ölen dieser Art vermischt sind.

Einheitlich gilt allerdings für alle erfindungsgemäß zu verwendenden Ölphasen bzw. Ölmischphasen, daß Flammpunkte von wenigstens etwa 100 °C und vorzugsweise Flammpunkte oberhalb etwa 135 °C aus Sicherheitsgründen im Betrieb gefordert werden. Deutlich darüberliegende Werte, insbesondere solche oberhalb 150 °C können besonders zweckmäßig sein. Einheitlich gilt weiterhin für die verschiedenen potentiell Hydrolyse-gefährdeten Ölphasen, die im erfindungsgemäßen Rahmen eingesetzt werden können, daß das Erfordernis der ökologischen Verträglichkeit nicht nur für die Einsatzverbindung, also beispielsweise das jeweils gewählte Esteröl oder Gemisch von Esterölen erfüllt ist, sondern daß auch bei einer partiellen Verseifung im praktischen Einsatz keine toxikologischen und insbesondere keine inhalations-toxikologischen Gefährdungen ausgelöst werden. Es ist im Rahmen der genannten älteren Anmeldungen ausführlich geschildert, daß hier insbesondere die verschiedenen Vertreter der Esteröle angesprochen sind, wobei hier wiederum monofunktionellen Alkoholen aus der Esterbildung besondere Bedeutung zukommt. Monofunktionelle Alkohole sind im Vergleich zu polyfunktionellen Alkoholen in ihren niederen Gliedern hochflüchtig, so



daß durch eine Partialhydrolyse hier sekundäre Gefährdungen auftreten könnten. Bevorzugt sind dementsprechend in den Klassen der verschiedenen Esteröle mitverwendete monofunktionelle Alkohole bzw. die entsprechenden Reste dieser Alkohole so gewählt, daß sie im Molekül wenigstens 6 C-Atome, vorzugsweise wenigstens 8 C-Atome besitzen.

Für Invert-Bohrerspülungen der erfindungsgemäß betroffenen Art gilt unabhängig von der bestimmten Beschaffenheit der geschlossenen Ölphase, daß sie in bevorzugten Ausführungsformen eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von 5 bis 40 lb/100 ft<sup>2</sup> - jeweils bestimmt bei 50 °C - aufweisen.

Als ökologisch verträgliche und bei niederen Temperaturen gut fließfähige Ölphase haben sich insbesondere Esteröle von Monocarbonsäuren erwiesen, die dann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sich aus wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen ableiten:

- a) Ester aus C<sub>1-5</sub>-Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,
- b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,
- c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen.

Ausgangsmaterialien für die Gewinnung zahlreicher in diese Unterklassen fallenden Monocarbonsäuren, insbesondere höherer Kohlenstoffzahl, sind pflanzliche und/oder tierische Öle. Genannt seien Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl, insbesondere als Einsatzmaterialien für die

Gewinnung von Monocarbonsäuren des überwiegenden Bereichs bis  $C_{18}$  und von im wesentlichen gesättigten Komponenten. Pflanzliche Esteröle, insbesondere für olefinisch 1- und gegebenenfalls mehrfach ungesättigte Carbonsäuren des Bereichs von  $C_{16-24}$  sind beispielsweise Palmöl, Erdnußöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl und insbesondere Rüböl. Aber auch synthetisch gewonnene Komponenten sind sowohl auf der Carbonsäureseite als auf der Seite der Alkohole wichtige Strukturelemente für ökologisch verträgliche Ölphasen.

#### Additive in der Öl-basierten bzw. Wasser-basierten Spülung

Invert-Bohrspülschlämme enthalten üblicherweise zusammen mit der geschlossenen Ölphase die feindisperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 50 Gew.-%. In Wasser-basierten Emulsionsspülungen liegt die disperse Ölphase üblicherweise in Mengen von wenigstens etwa 1 bis 2 Gew.-%, häufig in Mengen von wenigstens etwa 5 Gew.-% bei einer Obergrenze des Ölanteils von etwa 40 bis 50 Gew.-% vor - Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe der unbeschwerten Flüssiganteile Öl/Wasser.

Neben dem Wassergehalt kommen alle für vergleichbare Spülungstypen vorgesehenen Additive in Betracht. Diese Additive können wasserlöslich, öllöslich und/oder wasser- bzw. öldispergierbar sein.

Übliche Additive sind neben den erfindungsgemäß definierten Emulgatoren beispielsweise fluid-loss-Additive, Strukturviskosität aufbauende lösliche und/oder unlösliche Stoffe, Alkalireserven, Mittel zur Inhibierung des unerwünschten Wasseraustausches zwischen erbohrten Formationen - z. B. Wasser-quellbare Tone und/oder Salzsichten - und der z. B. Wasser-basierten Spülflüssigkeit, Netzmittel zum besseren Aufziehen der emulgierten Ölphase auf Feststoffoberflächen, z. B. zur Verbesserung der Schmierwirkung, aber auch zur Verbesserung des oleophilen Verschlusses freigelegter Gesteinsformationen, bzw. Gesteinsflächen, Biocide, beispielsweise zur Hemmung des bakteriellen Befalls von O/W-Emulsionen und dergleichen. Im einzelnen ist hier auf den einschlägigen Stand der Technik zu verweisen, wie er beispielsweise in der

eingangs zitierten Fachliteratur ausführlich beschrieben wird, siehe hierzu insbesondere Gray und Darley, aao., Kapitel 11, "Drilling Fluid Components". Nur auszugsweise sei dementsprechend zitiert:

Feindisperse Zusatzstoffe zur Erhöhung der Spüldichte: Weit verbreitet ist das Bariumsulfat (Baryt), aber auch Calciumcarbonat (Calcit) oder das Mischcarbonat von Calcium und Magnesium (Dolomit) finden Verwendung.

Mittel zum Aufbau der Strukturviskosität, die gleichzeitig auch als fluid-loss-Additive wirken: In erster Linie ist hier Bentonit bzw. hydrophobierter Bentonit zu nennen. Für Salzwasserspülungen kommt anderen vergleichbaren Tonen, insbesondere Attapulgit und Sepiolith in der Praxis beträchtliche Bedeutung zu.

Auch der Mitverwendung organischer Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs kann beträchtliche Bedeutung in diesem Zusammenhang zukommen. Zu nennen sind hier insbesondere Stärke oder chemisch modifizierte Stärken, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Guargum, Xanthangum oder auch rein synthetische wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Polymerverbindungen, insbesondere von der Art der hochmolekularen Polyacrylamidverbindungen mit oder ohne anionische bzw. kationische Modifikation.

Verdünner zur Viskositätsregulierung: Die sogenannten Verdünner können organischer oder anorganischer Natur sein, Beispiele für organische Verdünner sind Tannine und/oder Quebracho-Extrakt. Weitere Beispiele hierfür sind Lignit und Lignitderivate, insbesondere Lignosulfonate. Wie zuvor allerdings angegeben, wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auf die Mitverwendung toxischer Komponenten gerade hier verzichtet, wobei hier in erster Linie die entsprechenden Salze mit toxischen Schwermetallen wie Chrom und/oder Kupfer zu nennen sind. Ein Beispiel für anorganische Verdünner sind Polyphosphatverbindungen.

Den unerwünschten Wasseraustausch mit beispielsweise Tonen inhibierende Zusatzstoffe: In Betracht kommen hier die aus dem Stand der Technik zu öl- und wasserbasierten Bohrspülungen bekannten Zusatzstoffe. Insbesondere handelt es sich dabei um Halogenide und/oder Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, wobei entsprechenden Kaliumsalzen gegebenenfalls in Kombination mit Kalk besondere Bedeutung zukommen kann.

Verwiesen sei beispielsweise auf die entsprechenden Veröffentlichungen in "Petroleum Engineer International", September 1987, 32 - 40 und "World Oil", November 1983, 93 - 97.

Alkalireserven: In Betracht kommen hier auf das Gesamtverhalten der Spülung abgestimmte anorganische und/oder organische Basen, insbesondere entsprechende basische Salze bzw. Hydroxide von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen sowie organische Basen. Art und Menge dieser basischen Komponenten sind dabei in bekannter Weise so gewählt und aufeinander abgestimmt, daß die Bohrlochbehandlungsmittel auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig-basisch, insbesondere auf den Bereich von etwa 7,5 bis 11 eingestellt sind.

Die Menge der jeweils eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe bewegt sich grundsätzlich im üblichen Rahmen und kann damit der zitierten einschlägigen Literatur entnommen werden.

## B e i s p i e l e

In den nachfolgenden Beispielen 1 bis 4 werden unter Einhaltung einer Standardrezeptur für Öl-basierte Bohrspülsysteme vom W/O-Typ entsprechende Bohrspülsysteme zusammengestellt, wobei die geschlossene Ölphase jeweils durch einen ausgewählten oleophilen Carbonsäureester der nachfolgenden Definition gebildet ist:

Estergemisch aus im wesentlichen gesättigten Fettsäuren auf Basis Palmkern und 2-Ethylhexanol, das zum weitaus überwiegenden Teil auf  $C_{12/14}$ -Fettsäuren zurückgeht und der folgenden Spezifikation entspricht:

$C_8$ : 3,5 bis 4,5 Gew.-%  
 $C_{10}$ : 3,5 bis 4,5 Gew.-%  
 $C_{12}$ : 65 bis 70 Gew.-%  
 $C_{14}$ : 20 bis 24 Gew.-%  
 $C_{16}$ : ca. 2 Gew.-%  
 $C_{18}$ : 0,3 bis 1 Gew.-%

Das Estergemisch liegt als hellgelbe Flüssigkeit mit einem Flammpunkt oberhalb  $165^{\circ}\text{C}$  und einer Viskosität (Brookfield  $20^{\circ}\text{C}$ ) von 7 bis 9 cp vor.

Am ungealterten und am gealterten Material werden die Viskositätskennwerte wie folgt bestimmt:

Messung der Viskosität bei  $50^{\circ}\text{C}$  in einem Fann-35-Viskosimeter der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.. Es werden in an sich bekannter Weise bestimmt die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke ( $\text{lb}/100\text{ ft}^2$ ) nach 10 sec. und 10 min.. Bestimmt wird in Beispielen 1 und 2 weiterhin der fluid loss-Wert (HTHP).

Die Alterung der jeweiligen Bohrspülung wird durch Behandlung für den

Zeitraum von 16 h bei 125 °C im Autoklaven - im sogenannten Roller-oven - vorgenommen.

Die Bohrspülungssysteme werden gemäß der folgenden Grundrezeptur in an sich bekannter Weise zusammengestellt:

230 ml	Carbonsäureester-Öl
26 ml	Wasser
6 g	organophiler Bentonit (GELTONE der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.)
12 g	organophiler Lignit (DURATONE der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.)
2 g	Kalk
6 g	Emulgator auf Alkylglycosid-Basis
3 g	Co-Emulgator auf Basis C <sub>18</sub> -Fettsäure - eingesetzt nur in den Beispielen 3 und 4
346 g	Baryt
9,2 g	CaCl <sub>2</sub> × 2 H <sub>2</sub> O

#### Beispiel 1

Als Emulgator auf Alkylglycosid-Basis wird das Kondensationsprodukt aus Glukose und einem C<sub>16</sub>-Fettalkohol natürlichen Ursprungs (Handelsprodukt "Lorol C<sub>16</sub>" der Anmelderin) eingesetzt. Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Kennzahlen - wie zuvor angegeben - sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung aufgeführt.

	Ungealtertes Material	Gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	41	44
Fließgrenze (YP)	14	22
Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> )		
10 sec.	7	18
10 min.	11	36

HTHP 3 ml



Beispiel 2

In dem vorliegenden Beispiel wird als Emulgator auf Alkylglycosid-Basis das Umsetzungsprodukt von Glukose mit einem Fettalkoholgemisch natürlichen Ursprungs und der weitaus überwiegenden Kettenlänge von  $C_{12-14}$  (Handelsprodukt "Lorol 1214 S" der Anmelderin) verwendet. Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Werte sind wie folgt.

	Ungealtertes Material	Gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	41	42
Fließgrenze (YP)	15	18
Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> )		
10 sec.	8	13
10 min.	11	25

HTHP 5 ml

Beispiel 3

Der Ansatz des Beispiels 1 wird wiederholt, zusätzlich wird hier jedoch wie eingangs angegeben ein Co-Emulgator auf Basis  $C_{18}$ -Fettsäure mitverwendet. Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Kennwerte sind die folgenden.

	Ungealtertes Material	Gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	37	36
Fließgrenze (YP)	7	8
Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> )		
10 sec.	5	6
10 min.	11	5

Beispiel 4

Es wird der Ansatz des Beispiels 2 wiederholt, jedoch auch hier unter Zusatz des Co-Emulgators auf Basis  $C_{18}$ -Fettsäure gearbeitet.

Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Kennwerte sind die folgenden.

	Ungealtertes Material	Gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	38	35
Fließgrenze (YP)	13	10
Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> )		
10 sec.	7	5
10 min.	14	9

#### Beispiel 5

In dem nachfolgenden Beispiel 5 wird eine Wasser-basierte Emulsions-spülung unter Einsatz eines komplexen oleophilen Polycarbonsäureesters mit Schmiermittelcharakter als disperse Ölphase gemäß der nachfolgenden Arbeitsanleitung hergestellt:

Zunächst wird unter Einsatz von handelsüblichem Bentonit (nicht hydro-phobiert) mit Leitungswasser unter Einstellung eines pH-Wertes von 9,2 bis 9,3 mittels Natronlauge eine 6 Gew.-%ige homogenisierte Bentonit-aufschlammung hergestellt.

Ausgehend von dieser vorgequollenen wäßrigen Bentonitphase werden in aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten - jeweils unter intensiver Durchmischung - die einzelnen Komponenten der Wasser-basierten Ester-öl-Emulsion gemäß der nachfolgenden Rezeptur eingearbeitet:

350 g	6 Gew.-%ige Bentonitlösung
1,5 g	technische Carboxymethylcellulose niedrig-viskos (Relatin U 300 S 9)
35 g	Natriumchlorid
70 g	Komplex-Ester
3 g	Emulgator aus Beispiel 2
219 g	Baryt

Als oleophile Esterölphase wird das Umsetzungsprodukt von Trimethylolpropan (14 Gew.-%), einem handelsüblichen Dimerfettsäuregemisch (24 Gew.-%) und zum Rest Ölsäure eingesetzt. Das Dimerfettsäuregemisch enthält zu 77 Gew.-% Dimersäuren und zum Rest tri- und höhere Polycarbonsäuren - hier Gew.-% bezogen auf das Dimerfettsäuregemisch.

An der so hergestellten O/W-Emulsionsspülung werden Viskositätsbestimmungen wie folgt durchgeführt:

Zunächst wird an der Emulsionsspülung bei Raumtemperatur am ungealterten Material die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke nach 10 sec. und nach 10 min. bestimmt.

Anschließend wird die Emulsionsspülung 16 h bei 90 °C unter statischen Bedingungen gealtert, um den Temperatureinfluß auf die Emulsionsstabilität zu überprüfen. Danach werden erneut die Viskositätswerte bei Raumtemperatur bestimmt.

Im einzelnen gilt:

	Ungealtertes Material	Gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	18	16
Fließgrenze (YP)	101	114
Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> )		
10 sec.	49	52
10 min.	50	53

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung oberflächenaktiver Alkylglycosidverbindungen als ökologisch verträgliche Emulgatoren vom W/O-Typ bzw. O/W-Typ in fließ- und pumpfähigen Bohrspülungen oder anderen fließfähigen Bohrlöchanwendungsmitteln, die zusammen mit einer wäßrigen Phase eine geschlossene oder disperse Ölphase aufweisen und für die umweltschonende Erschließung biologischer Lagerstätten, beispielsweise von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Alkylglycosidverbindungen der Formel
 
$$\text{R-O-Z}_n \quad (I)$$
 verwendet werden, in der  
 R lineares und/oder verzweigtes, gesättigtes und/oder ungesättigtes Alkyl mit wenigstens 7 C-Atomen, vorzugsweise mit 8 bis 22 C-Atomen,  
 Z einen oder mehrere Reste von Aldosen und/oder Ketosen, insbesondere Hexose- und/oder Pentose-Einheiten sowie  
 n im Mittel eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1,1 bis 5 und insbesondere von etwa 1,2 bis 2,5 bedeuten.
3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß für die Stabilisierung von W/O-Emulsionen mit geschlossener Ölphase Alkylglycosidverbindungen eingesetzt werden, die wenigstens anteilsweise und vorzugsweise überwiegend Reste R aus der allgemeinen Formel (I) mit wenigstens 12 C-Atomen, vorzugsweise mit wenigstens 16 C-Atomen bei gleichzeitiger Einschränkung von n auf Maximalwerte von etwa 2 aufweisen, während für die Stabilisierung von O/W-Emulsionen mit geschlossener wäßriger Phase Alkylglycosidverbindungen der allgemeinen Formel (I) mit C<sub>8-14</sub>-Alkyl für den Rest R und/oder höheren Werten von n bevorzugt sein können.

4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylglycosidverbindungen den wenigstens überwiegenden Emulgatoranteil bilden, dabei aber auch zusammen mit anderen, insbesondere biologisch verträglichen W/O- bzw. O/W-Emulgatoren eingesetzt werden können.
5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Alkylglycosidverbindungen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von etwa 1 bis 3 Gew.-% - Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe von Wasser und Öl - eingesetzt werden.
6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren auf Alkylglycosidbasis zusammen mit ökologisch verträglichen Ölphasen zum Einsatz kommen, wobei hier Esteröle von Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren mit 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, entsprechende Esteröle der Kohlensäure, oleophile Alkohole und/oder entsprechende Ether bevorzugte Ölphasen sind und dabei insbesondere derart ausgewählt werden, daß im praktischen Einsatz auch unter partieller Esterverseifung keine toxikologischen, insbesondere keine inhalations-toxikologischen Gefährdungen ausgelöst werden.
7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylglycosidverbindungen zusammen mit Ölphasen bzw. Ölmischphasen eingesetzt werden, die Flammpunkte von wenigstens etwa 100 °C, vorzugsweise oberhalb etwa 135 °C aufweisen.
8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren auf Alkylglycosidbasis in fließ- und pumpfähigen Invert-Systemen mit geschlossener Ölphase zum Einsatz kommen, die Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb 0 °C, vorzugsweise unterhalb - 5 °C aufweisen und dabei im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht über 55 mPas, vorzugsweise nicht über 45 mPas besitzen, während

beim Einsatz der Emulgatoren in O/W-Emulsionen die disperse Ölphase bei 20 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität bis etwa 3 Mio. mPas, vorzugsweise bis etwa 1 Mio. mPas besitzen kann.

9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ökologisch unbedenkliche Alkylglycosid-Emulgatoren, insbesondere vom W/O-Typ zusammen mit einer Ölphase zum Einsatz kommen, die wenigstens anteilsweise Esteröle von Monocarbonsäuren aus wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen enthält:
  - a) Ester aus C<sub>1-5</sub>-Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,
  - b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,
  - c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen.
10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren auf Alkylglycosid-Basis zusammen mit dem bei ihrer Synthese eingesetzten Alkohol-Überschuß oder wenigstens einem substantiellen Anteil hiervon verwendet werden, wobei der Anteil an freiem Alkohol wenigstens etwa 50 Mol-%, vorzugsweise wenigstens etwa 100 Mol-% - bezogen auf Alkylglycosidverbindung - ausmachen kann.
11. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylglycosidverbindungen in weitgehend wasserfreier Form, z. B. als Lösungskonzentrate in ökologisch unbedenklichen



Lösern oder als Feststoffe - hier insbesondere in Granulatform und dabei gewünschtenfalls in Abmischung mit partikulären Feststoffen - zum Einsatz kommen.

12. Invert-Bohrspülungen, die für eine umweltfreundliche Erschließung von geologischen Vorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren und üblichen weiteren Hilfsstoffen, beispielsweise Verdickungsmitteln, fluid-loss-Additiven, Beschwerungsmitteln, wasserlöslichen Salzen und Alkalireserven enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusammen mit einer ökologisch verträglichen geschlossenen Ölphase oberflächenaktive Alkylglycosidverbindungen der allgemeinen Formel (I) als Emulgator bzw. Emulgatorbestandteil enthalten.
13. Invert-Bohrspülungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als ökologisch verträgliche geschlossene Ölphase Esteröle, oleophile Alkohole und/oder entsprechender Ether enthält.
14. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft<sup>2</sup> - jeweils bestimmt bei 50 °C aufweisen.
15. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Mitverwendung von Esterölen in der geschlossenen Ölphase, insbesondere entsprechender Ester von Monocarbonsäuren, von Polycarbonsäuren und/oder der Kohlensäure, diese Esteröle wenigstens etwa ein Drittel, vorzugsweise aber den überwiegenden Anteil dieser ökologisch verträglichen Ölphase ausmachen.
16. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ihr disperser Wasseranteil etwa 5 bis 50 Gew.-%,

bevorzugt etwa 10 bis 30 Gew.-% ausmacht und insbesondere Salze von der Art  $\text{CaCl}_2$  und/oder KCl gelöst enthält.

17. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase des Invert-Schlammes im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität unterhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht über 40 mPas aufweist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/EP 91/01396**

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>5</sup> <b>C09K7/06 ; C09K7/02 ; B01F17/56</b>		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>5</sup>	<b>C09K ; E21B ; B01F</b>	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with Indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X Y	<b>GB, A, 2 206 145 (HULS) 29 December 1988</b>  see page 5, line 28 - page 6, line 31; claims 1-14	1-4 1-4
Y	— <b>US, A, 4 528 106 (M.A.GROLITZER) 9 July 1985</b> see column 1, line 6 - line 10 see column 2, line 56 - line 68	1
Y	— <b>EP, A, 70 074 (PROCTER &amp; GAMBLE) 19 January 1983</b> see page 1, line 4 - line 9 see page 1, line 24 - line 33 see page 2, line 1 - line 34 see page 12, line 30 - page 13, line 4; claims 1-23	1-4
./.		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
12 September 1991 (12.09.91)	24 September 1991 (24.09.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
Y,P	EP, A, 386 638 (HENKEL) 12 September 1990 see page 3, line 8 - line 49 see page 6, line 52 - page 7, line 1 see claims 1,23	1,6-9
Y	EP, A, 374 671 (HENKEL) 27 June 1990 see page 3, line 29 - line 57 see page 4, line 19 - line 57 see page 7, line 17 - line 25 see claims 1,16	1,6-9

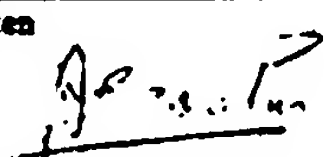
**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9101396  
SA 49577

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

12/09/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
-----			
GB-A-2206145	29-12-88	DE-A- 3720330	29-12-88
		US-A- 4985154	15-01-91
-----			
US-A-4528106	09-07-85	None	
-----			
EP-A-70074	19-01-83	AU-B- 556758	20-11-86
		AU-A- 8591482	19-01-84
		CA-A- 1180973	15-01-85
		DE-A- 3278670	21-07-88
		EP-A,B 0070075	19-01-83
		EP-A,B 0070076	19-01-83
		EP-A,B 0070077	19-01-83
		JP-A- 58104625	22-06-83
		US-A- 4565647	21-01-86
		US-A- 4663069	05-05-87
-----			
EP-A-386638	12-09-90	DE-A- 3907391	13-09-90
		AU-A- 5182390	09-10-90
		WO-A- 9010682	20-09-90
-----			
EP-A-374671	27-06-90	DE-A- 3842659	28-06-90
		AU-A- 4655189	10-07-90
		CA-A- 2006010	19-06-90
		WO-A- 9006980	28-06-90
-----			

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5                    C09K7/06 ;    C09K7/02 ;    B01F17/56		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C09K ;            E21B ;            B01F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X Y	GB,A,2 206 145 (HULS) 29. Dezember 1988  siehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-14  ---	1-4 1-4
Y	US,A,4 528 106 (M.A.GROLITZER) 9. Juli 1985 siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 68  ---	1
Y	EP,A,70 074 (PROCTER & GAMBLE) 19. Januar 1983 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 9 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 34 siehe Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 4; Ansprüche 1-23  ---  -/-	1-4
<div><div><p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</p><p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p><p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p><p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p><p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p><p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p></div><div><p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p><p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p><p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p><p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p></div></div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
12. SEPTEMBER 1991	24. 09. 91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	BOULON A. F. J. 	



III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y,P	EP,A,386 638 (HENKEL) 12. September 1990 siehe Seite 3, Zeile 8 - Zeile 49 siehe Seite 6, Zeile 52 - Seite 7, Zeile 1 siehe Ansprüche 1,23 ---	1,6-9
Y	EP,A,374 671 (HENKEL) 27. Juni 1990 siehe Seite 3, Zeile 29 - Zeile 57 siehe Seite 4, Zeile 19 - Zeile 57 siehe Seite 7, Zeile 17 - Zeile 25 siehe Ansprüche 1,16 ---	1,6-9

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9101396  
SA 49577

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12/09/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-2206145	29-12-88	DE-A- 3720330 US-A- 4985154	29-12-88 15-01-91
US-A-4528106	09-07-85	Keine	
EP-A-70074	19-01-83	AU-B- 556758 AU-A- 8591482 CA-A- 1180973 DE-A- 3278670 EP-A, B 0070075 EP-A, B 0070076 EP-A, B 0070077 JP-A- 58104625 US-A- 4565647 US-A- 4663069	20-11-86 19-01-84 15-01-85 21-07-88 19-01-83 19-01-83 19-01-83 22-06-83 21-01-86 05-05-87
EP-A-386638	12-09-90	DE-A- 3907391 AU-A- 5182390 WO-A- 9010682	13-09-90 09-10-90 20-09-90
EP-A-374671	27-06-90	DE-A- 3842659 AU-A- 4655189 CA-A- 2006010 WO-A- 9006980	28-06-90 10-07-90 19-06-90 28-06-90

EPO FORM P0673